

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-56554

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/06	J			
B 2 2 F 5/00	1 0 1 F			
G 0 1 N 27/30	Z	7235-2 J		
27/409				
		7363-2 J	G 0 1 N 27/ 58	B
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平4-209122

(22)出願日 平成4年(1992)8月5日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 坂本 禎章

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72)発明者 鷹木 洋

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

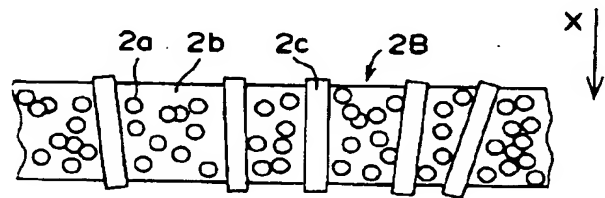
(74)代理人 弁理士 森下 武一

(54)【発明の名称】 多孔質電極の製造方法

(57)【要約】

【目的】 電極内の配向方向が電極の厚み方向に揃い、かつ、閉気孔が殆どない多孔質電極を得る。

【構成】 長さ方向に磁気極性を有するナイロン短繊維 2 c と、酸化ニッケルとイットリウム安定化酸化ジルコニウムを混合した導電体粉末 2 a と、結合剤や溶剤等 2 b とで電極原料を作製する。この電極原料に静磁場を印加してナイロン短繊維 2 c の配向方向を電極の厚み方向に揃えた状態で、電極原料にて電極グリーンシート 2 B を形成する。この電極グリーンシート 2 B を固体電解質グリーンシートに圧着した後、焼成してナイロン短繊維 2 c を飛散させ、多孔質電極を作製する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 磁性体粉末と複合化して長さ方向に磁気極性を有した有機高分子繊維と、導電体粉末と、結合剤と、溶剤とを混合して電極原料を作製する工程と、前記電極原料に静磁場を印加して前記有機高分子繊維の配向方向を電極の厚み方向に揃えた状態で、前記電極原料にて電極を成形する工程と、前記成形された電極を焼成して前記有機高分子繊維を飛散させ、多孔質電極を作製する工程と、を備えたことを特徴とする多孔質電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガスセンサ、湿度センサ及び燃料電池等に用いられている多孔質電極の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術と課題】内部に気孔を有する多孔質電極は、集電性能の他に、ガスを透過させる性能が要求される。この多孔質電極のガス透過性を向上させるためには、電極内の気孔の配向方向を電極の厚み方向に揃えてガスの透過経路長を短くし、かつ、電極内の気孔のうち閉気孔であるものの割合を少なくすればよい。

【0003】しかし、従来の方法は、導電体粉末と、結合剤と、有機溶剤と、多孔質にするための有機高分子とからなる電極原料をセラミック基板に塗布し、焼き付けるだけなので、作製された電極の気孔の配向方向及び閉気孔の割合を少なくすることができなかった。そこで、本発明の課題は、電極内の気孔の配向方向が電極の厚み方向に揃い、かつ、閉気孔が殆どない多孔質電極を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するため、本発明に係る多孔質電極の製造方法は、(a) 磁性体粉末と複合化して長さ方向に磁気極性を有した有機高分子繊維と、導電体粉末と、結合剤と、溶剤とを混合して電極原料を作製する工程と、(b) 前記電極原料に静磁場を印加して前記有機高分子繊維の配向方向を電極の厚み方向に揃えた状態で、前記電極原料にて電極を成形する工程と、(c) 前記成形された電極を焼成して前記有機高分子繊維を飛散させ、多孔質電極を作製する工程と、を備えたことを特徴とする。

## 【0005】

【作用】以上の方法において、磁性体粉末と複合化した有機高分子繊維は長さ方向に磁気極性を有するものとなる。この有機高分子繊維は電極原料に混ぜられた状態では、その配向方向は無秩序にあらゆる方向に向いている。この電極原料に静磁場を印加すると、有機高分子繊維は静磁場の方向に配向する。従って、静磁場を印加して、有機高分子繊維の配向方向を電極の厚み方向に揃え、かつ、有機高分子繊維の長さを電極の厚みと略同じ

か若干長めの寸法にした場合、図 2 に示すように、高分子繊維の両端部は成形された電極の表裏面に達する。そして、この成形された電極を焼成することにより、この高分子繊維は飛散して高分子繊維跡に電極の厚み方向に略配向している開気孔が形成されることになる。

## 【0006】

【実施例】以下、本発明に係る多孔質電極の製造方法の一実施例を説明する。実施例として、固体電解質型燃料電池の空気側電極及び燃料側電極の製造に適用した場合について説明する。まず、燃料側電極のグリーンシート製造方法について説明する。

【0007】図 1 は燃料側電極の原料 2 A を示す組成図である。ナイロン材料と磁性体粉末であるバリウムフェライトとを混ぜ、磁場を射出方向に印加しながら射出成形し、 $50\mu\text{m}$  の長さで裁断して、長さ方向に磁気極性を有するナイロン短繊維 2 c を作製する。次に、粉末状のセラミックス材料である酸化ニッケルとイットリウム安定化酸化ジルコニウムとを同重量ずつ混合して導電体粉末 2 a とした後、前記ナイロン短繊維 2 c を所定量加えて混合する。そして、得られた混合物 100 重量%に対して、15 重量%の結合剤（例えば、ポリビニルブチラール系バインダ）、溶剤（エタノール、トルエン）及び可塑剤等（これらをまとめて図中 2 b で表示する）を適量加えてスラリー（泥しょう）とする。この状態では、各ナイロン短繊維 2 c の配向方向は無秩序にあらゆる方向に向いている。

【0008】次に、図 2 に示すように、このスラリー状の原料 2 A に X 方向の静磁場を印加しながら、ドクターブレード法によって厚み  $40\mu\text{m}$  の燃料側電極のグリーンシート 2 B を作製した。このとき、グリーンシート 2 B は静磁場に対して、その厚み方向が平行な状態で作製される。従って、グリーンシート 2 B に含まれている各ナイロン短繊維 2 c は、グリーンシート 2 B の厚み方向に略配向している。しかも、ナイロン短繊維 2 c の長さ寸法はグリーンシート 2 B の厚み寸法より若干長いので、ナイロン短繊維 2 c の両端部はグリーンシート 2 B の表裏面に達している。

【0009】次に、空気側電極のグリーンシート製造方法について説明する。燃料側電極のグリーンシート製造方法と同様に、粉末状のランタンマンガンナイトに前記ナイロン短繊維を所定量加えて混合する。そして、得られた混合物 100 重量%に対して 15 重量%の結合剤（例えば、ポリビニルブチラール系バインダ）及び溶剤（エタノール、トルエン）、可塑剤等を適量加えてスラリー状の空気側電極の原料とする。この状態では、各ナイロン短繊維の配向方向は無秩序にあらゆる方向に向いている。このスラリー状の原料に静磁場を印加しながら、ドクターブレード法によって厚み  $40\mu\text{m}$  の空気側電極のグリーンシートを作製した。このとき、グリーンシートは静磁場に対して、その厚み方向が平行な状態で作製

される。従って、グリーンシートに含まれている各ナイロン短繊維はグリーンシートの厚み方向に略配向している。

【0010】さらに、固体電解質となるイットリウム安定化酸化ジルコニウムのグリーンシートを作製した。すなわち、粉末状のイットリウム安定化酸化ジルコニウム100重量%に対して15重量%の結合剤（例えばポリビニルブチラール系バインダ）及び溶剤（エタノール、トルエン）、可塑剤等を適当量加えてスラリー化し、ドクターブレード法によって、このスラリーから固体電解質グリーンシートを作製した。

【0011】作製された固体電解質グリーンシートを適当枚数重ねたものに、燃料側電極のグリーンシートと空気側電極のグリーンシートをそれぞれ上下から重ねて圧着し、所定の大きさに裁断して成形体を得た。この成形体を400℃の温度下で3時間にわたって加熱して結合

剤を飛散させた後、毎分1℃の速度で1300℃まで昇温し、この温度下で2時間焼成した。この焼成によって、ナイロン短繊維は飛散して、ナイロン短繊維跡に成形体の厚み方向に略配向している開気孔が形成されることとなる。この後、室温まで冷却することによって、多孔質電極である燃料側電極2と空気側電極3を表裏面に設けた固体電解質1を得た（図3参照）。

【0012】こうして得られた2種類の実施例品1、2を気孔率及び発電能力について評価した。評価結果を表1に示す。比較のために、グリーンシート作製時に静磁場を印加しないということ以外は、前記製造方法と同様の方法で作製した従来品1、2の評価結果も合わせて示す。

【0013】

【表1】

表 1

	気孔率 (%)		発電能力 (V)
	燃料側電極	空気側電極	
実施例品 1	30	30	0.82
実施例品 2	20	20	0.76
従来品 1	30	30	0.74
従来品 2	20	20	0.67

【0014】電極2、3の気孔率は、電極断面のSEM写真を撮り、その写真を画像解析することにより算出した。また、図4に示すように、電極2、3にそれぞれ燃料ガス供給管7a、空気供給管7bを取り付けて燃料電池を作製した。この燃料電池を測定回路19に接続し、発電能力を測定した。すなわち、燃料電池を1000℃の温度に保持しながら、燃料ガスと空気をそれぞれ電極2、3に供給し、固体電解質1を介して電極反応を起こさせ、かつ、電流計11にて観察しながら単位電極面積当たり0.3A/cm<sup>2</sup>の電流が流れる状態下の燃料電池に発生する電圧値を電圧計10で測定した。なお、8a、8bは白金線、9は可変抵抗器である。この発電能力の値が大きいほど電極のガス透過性が優れ、かつ、電池としての性能も優れていることになる。表1は、実施例品1、2が従来品1、2より大きな発電能力を有していることが示されている。

【0015】以上のことから、実施例品1、2の方が電

極2、3のガス透過性に優れていることがわかる。なお、本発明に係る多孔質電極の製造方法は前記実施例に限定するものではなく、その要旨の範囲内で種々に変形することができる。特に、前記実施例では固体電解質型燃料電池の燃料側電極及び空気側電極に適用した場合を説明したが、これ以外、例えばガスセンサや湿度センサの多孔質電極に適用してもよい。

【0016】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば、静磁場の印加によって、電極の厚み方向に揃えられ有機高分子繊維を、焼成の際に飛散させて高分子繊維跡に電極の厚み方向に略配向している開気孔を形成することができる。従って、電極のガス透過性を従来よりアップさせることができ、かつ、集電性にも優れた多孔質電極を得ることができる。

【0017】この結果、ガスセンサ、湿度センサ及び燃料電池等の性能を向上させることが可能になる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る多孔質電極の製造方法の一実施例を示す製造手順を説明するための組成図。

【図 2】 図 1 に続く製造手順を説明するための組成図。

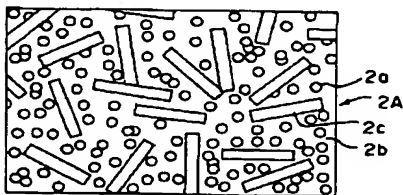
【図 3】 図 1 に示した多孔質電極を表裏面に設けた固体電解質の構造図。

【図 4】 図 1 に示した多孔質電極を備えた燃料電池の発電能力を測定するための測定回路を示す電気回路図。

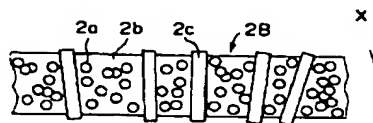
## 【符号の説明】

- 2 … 燃料側電極
- 2 A … 燃料側電極原料
- 2 B … 燃料側電極グリーンシート
- 2 a … 導電体粉末
- 2 b … 結合剤、溶剤及び可塑剤等
- 2 c … ナイロン短繊維（有機高分子繊維）

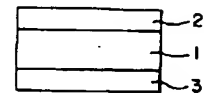
【図 1】



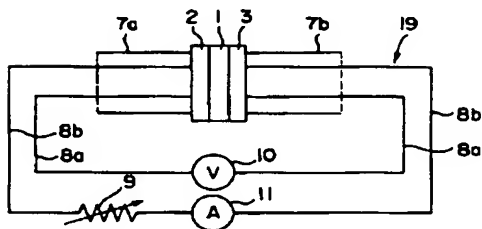
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

H 0 1 B 1/20

識別記号

庁内整理番号

Z 7244-5G

F I

技術表示箇所